

(Translation)

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of
the following application as filed with this Office.

Date of Application: August 30, 2002

Application Number: Japanese Patent Application
No. 2002-254628

Applicant(s): Hitachi Software Engineering Co., Ltd.

April 11, 2003

Commissioner,
Patent Office

Shinichiro OTA (seal)

Certificate No. 2003-3026358

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. Patent Application of)
SATO et al.)
Application Number: To be assigned)
Filed: Concurrently Herewith)
For: METHOD FOR CONVERTING AND PURIFYING)
MATERIALS FOR MODIFYING SURFACES OF)
SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES)
Attorney Docket No. HIRA.0122)

Honorable Assistant Commissioner
for Patents
Washington, D.C. 20231

**REQUEST FOR PRIORITY
UNDER 35 U.S.C. § 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Sir:

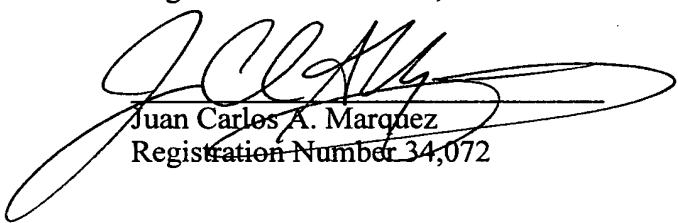
In the matter of the above-captioned application for a United States patent, notice is hereby given that the Applicant claims the priority date of August 30, 2002, the filing date of the corresponding Japanese patent application 2002-254628.

The certified copy of corresponding Japanese patent application 2002-254628 is being submitted herewith. Acknowledgment of receipt of the certified copy is respectfully requested in due course.

Respectfully submitted,

Stanley P. Fisher
Registration Number 24,344

REED SMITH LLP
3110 Fairview Park Drive
Suite 1400
Falls Church, Virginia 22042
(703) 641-4200


Juan Carlos A. Marquez
Registration Number 34,072

August 27, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-254628

[ST.10/C]:

[JP2002-254628]

出 願 人

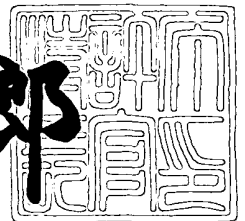
Applicant(s):

日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社

2003年 4月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3026358

【書類名】 特許願

【整理番号】 14A128

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 21/64

【発明の名称】 半導体ナノ粒子の表面修飾材料変換方法および精製方法

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区尾上町6丁目81番地 日立ソフト
 ウェアエンジニアリング株式会社内

 【氏名】 佐藤 恵一

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学大学院工学研究科
 内

 【氏名】 桑畑 進

【特許出願人】

 【識別番号】 000233055

 【氏名又は名称】 日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100091096

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 平木 祐輔

【選任した代理人】

 【識別番号】 100102576

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡辺 敏章

【選任した代理人】

 【識別番号】 100103931

 【弁理士】

【氏名又は名称】 関口 鶴彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015244

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722155

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体ナノ粒子の表面修飾材料変換方法および精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 油溶性表面修飾材料によって修飾された半導体ナノ粒子を、有機溶媒 - 水界面において前記油溶性表面修飾材料から水溶性表面修飾材料へ変換し、該変換により前記半導体ナノ粒子が有機層から水層へ移行することを特徴とする半導体ナノ粒子の表面修飾材料変換方法。

【請求項 2】 請求項 1 によって得られる水溶性表面修飾材料によって表面修飾された半導体ナノ粒子に対して、サイズ選択光エッチング法を施すことにより、前記半導体ナノ粒子の粒径制御・単分散化を行うことを特徴とする半導体ナノ粒子の精製方法。

【請求項 3】 請求項 1 によって得られる水溶性表面修飾材料によって表面修飾された半導体ナノ粒子に対して、サイズ選択光エッチング法による溶解を利用し表面を剥離させることにより、前記表面修飾材料の変換を行うことを特徴とする半導体ナノ粒子の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、油溶性の半導体ナノ粒子を水溶性の安定化半導体ナノ粒子に変換するとともに、該半導体ナノ粒子の粒径制御を行う方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

粒径が 10 nm 以下の半導体ナノ粒子は、バルク半導体結晶と分子との遷移領域に位置することから、いずれとも異なった物理化学特性を示す。このような領域では、量子サイズ効果の発現により、粒径の減少に伴って半導体ナノ粒子のエネルギーギャップが増大する。さらにこれに付随して、バルク半導体で見られたエネルギーバンドの縮退が解け軌道が離散化し、伝導帯下端が負側に、価電子帯上端が正側にシフトする。

【0003】

CdS半導体ナノ粒子の製造方法は、CdおよびSの前駆体を等モル量溶解することで簡単に調製することができる。これらは、CdSe、ZnS、ZnSe、HgS、HgSe、PbS、PbSe等における製造についても同様である。

【0004】

半導体ナノ粒子が注目されている所以は、半値全幅の狭い強い蛍光を発することを特徴とするため、さまざまな蛍光色の生成が可能であり、遺伝子や蛋白質の検出、光デバイス、医療分野など、将来の応用用途が多数考えられるためである。しかし、前記のように該前駆体同士を混合することのみにより得られた半導体ナノ粒子は、広い粒径分布を示すため半導体ナノ粒子の特性を十分に利用することができない。このため、調製直後の広い粒径分布を有する半導体ナノ粒子から、化学的手法を用いて粒径分離を精密に行い、特定の粒子サイズの半導体ナノ粒子のみを分離・抽出することで単分散化することが試みられている。これまでに、ナノ粒子の有する表面電荷が粒径によって変化することを利用した電気泳動分離法、粒径による保持時間の差を利用した排除クロマトグラフィー、粒子サイズの違いによる有機溶媒中への分散性の差を利用したサイズ選択沈殿法などが挙げられる。

【0005】

以上に、前駆体同士を混合させることにより調製したナノ粒子を、粒径ごとに分類する手法を挙げたが、金属カルコゲナイド半導体が溶存酸素下で光照射により酸化溶解することを利用し粒径の単分散化を行うサイズ選択光エッチング法も報告されている。

【0006】

一方で、粒径の単分散化を、該前駆体同士の混合の段階で制御させることで行う方法もある。この代表的なものとして、逆ミセル法が挙げられる。逆ミセル法は、スルホコハク酸ジイソオクチルナトリウム等の両親媒性分子と水をヘプタン等の有機溶媒中に混合し有機溶媒中に逆ミセルを形成させ、逆ミセル中の水相のみで前駆体同士の反応を行う方法である。逆ミセルの大きさは、前記両親媒性分子と水との量比で決定され、比較的大きさを均一に制御することができる。調製される半導体ナノ粒子の大きさは、逆ミセルの大きさに依存するため、比較的粒

径のそろった半導体ナノ粒子を調製することが可能となる。

【0007】

半導体ナノ粒子の製造方法には、代表的なものとして以上のようなものが挙げられるが、半導体ナノ粒子を構成する材料により、適した製法が異なる。例えばCdSeの製造方法は、配位溶媒中にて比較的高温で行う方法が一般的となっている。ところが、CdSの製法についても前記方法と同様の製法にて調製することが可能ではあるが、サイズ選択光エッチング法による水溶液中にて行う方法がより適している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

一方、本発明者らは前述のように半導体ナノ粒子を水溶液中にて行うサイズ選択光エッチング法について開発を行っており、それに伴い表面修飾材料の検討を水溶液環境下にて行ってきた。前述のように、半導体ナノ粒子の製造方法は、半導体ナノ粒子の構成材料により選択され、水溶液中における調製方法が適さない場合、得られた半導体ナノ粒子に対し、水溶液環境下において開発して来たさまざまな技術が適用できないという問題があった。

【0009】

すなわち、発明者らの研究成果をさまざまな半導体ナノ粒子材料に適用するためには、水溶液中以外の環境下にて調整されたナノ粒子を、水溶液中にて調製した半導体ナノ粒子と同等の状態に変換する必要があった。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するものであり、第1に、油溶性表面修飾材料によって修飾された半導体ナノ粒子を、有機溶媒-水界面において前記油溶性表面修飾材料から水溶性表面修飾材料へ変換し、該変換により前記半導体ナノ粒子が有機層から水層へ移行することを特徴とする半導体ナノ粒子の表面修飾材料変換方法である。

【0011】

本発明で用いられる半導体ナノ粒子に制限はなく、従来から知られた一般式

MX で表されるものが用いられる。ここで、Mは金属原子であり、Zn、Cd、Hg、In、Ga、Ti、W、Pb等から選ばれる。Xは、O、S、Se、Te、P、As、N等から選ばれる。具体的には、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、InP、InAs、GaN、GaP、GaAs、TiO₂、WO₃、PbS、PbSe等が例示される。

【0012】

また、コア部分と被覆層からなる複層半導体ナノ粒子も好ましく用いることができる。該複層半導体ナノ粒子は、特表2001-523758号公報に記載されたものを用いることができる。具体的には、CdX（ただしXはS、Se、Teおよびそれらの混合物である）からなる群より選択されるコアおよび ZnY（ただしYはS、Se、であり、それらの上に均一に積層されている）の被覆層を含むものが好ましく例示される。その他、コア及びコア表面に均一に積層されている被覆層の材質はそれぞれ、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、InP、InAs、GaN、GaP、GaAs、TiO₂、WO₃、PbS、又はPbSe等からそれぞれ選択される。例えば、核の材質がCdSであり、核表面に均一に積層されている被覆層の材質がZnSである場合が例示される。

【0013】

油溶性表面修飾材料は半導体ナノ粒子の表面に結合または配位して、半導体ナノ粒子を有機溶媒に溶解または分散させるものである。具体例には、トリ-n-オクチルホスフィン（TOP）および／またはトリ-n-オクチルホスフィンオキシド（TOPO）が好ましく例示される。

【0014】

水溶性表面修飾材料は半導体ナノ粒子の表面に結合または配位して、半導体ナノ粒子を水性媒体に溶解または分散させるものである。具体例には、メルカプトプロピオン酸（MPA）等のチオール化合物が好ましく例示される。

【0015】

本発明は、第2に、上記第1の発明によって得られる水溶性表面修飾材料によ

って表面修飾された半導体ナノ粒子に対して、サイズ選択光エッチング法を施すことにより、前記半導体ナノ粒子の粒径制御・単分散化を行うことを特徴とする半導体ナノ粒子の精製方法である。

【 0 0 1 6 】

図 1 に第 1 と第 2 の本発明の一例を模式図に示す。有機溶媒中に溶解されたトリ-*n*-オクチルホスフィン (TOP) により安定化された硫化カドニウム半導体ナノ粒子の TOP を、親水性のメルカプトプロピオン酸 (MPA) で変換し、水溶液中に移行させる。次に、該 MPA により安定化された硫化カドミウム半導体ナノ粒子にサイズ選択光エッチング法を適用するとともに、ヘキサメタリン酸ナトリウム (HMP) で修飾させる。

【 0 0 1 7 】

サイズ選択光エッチング法は、半導体ナノ粒子が量子サイズ効果により粒径減少に伴ってエネルギーギャップが増大すること、及び金属カルコゲナイド半導体が溶存酸素下で光照射により酸化溶解することを利用しており、広い粒径分布を有する半導体ナノ粒子に、その吸収端の波長よりも短い波長の単色光を照射することで、粒径の大きな半導体ナノ粒子のみを選択的に光励起し溶解させ、より小さな半導体ナノ粒子へと粒径をそろえていく方法である。半導体ナノ粒子の物理化学特性は、量子サイズ効果により粒径に依存して現れる。したがって、この状態では物性が平均化されてしまい、半導体ナノ粒子の特性を十分に発揮することができない。このため、調製直後の広い粒径分布を有する半導体ナノ粒子から、サイズ選択光エッチング法という化学的手法を用いて粒径分離を精密に行い、特定の粒子サイズの半導体ナノ粒子のみを分離・抽出することで単分散化するものである。

【 0 0 1 8 】

本発明によって得られる半導体ナノ粒子は、それ自体が顕著な蛍光特性を有するが、特に半導体ナノ粒子の粒径が単分散の場合において蛍光特性が強く発現される。具体的には、半導体ナノ粒子の粒径が、直径において 1 0 % *r m s* 未満の偏差を示す単分散であることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明によって得られる半導体ナノ粒子が発する蛍光は鋭い蛍光強度ピークを有するものであり、半値全幅（FWHM）で60nm以下の狭いスペクトル範囲で光を放出することも可能である。好ましくは半値全幅（FWHM）で40nm以下、更に好ましくは半値全幅（FWHM）で30nm以下である。

【0020】

本発明は、第3に、上記第1の発明によって得られる水溶性表面修飾材料によって表面修飾された半導体ナノ粒子に対して、サイズ選択光エッチング法による溶解を利用し表面を剥離させることにより、前記表面修飾材料の変換を行うことを特徴とする半導体ナノ粒子の精製方法である。

【0021】

このように、半導体ナノ粒子表面を例えばチオール化合物等で修飾することで安定化させ、これに対しサイズ選択光エッチング法を再度行い表面のみをエッチングし、限外ろ過により半導体ナノ粒子以外の物質を除去することにより、水溶液中以外の環境下にて調整されたナノ粒子を、水溶液中にて調製した半導体ナノ粒子と同等の状態に変換することが可能となった。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下に実施例として、配位溶媒中にて調製された半導体ナノ粒子を、サイズ選択光エッチング法による製法を行ったときに得られるヘキサメタリン酸（HMP）により安定化された半導体ナノ粒子に変換することについて述べる。

【0023】

[油性表面修飾材料によって修飾された半導体ナノ粒子の製造]

まず、酸化カドミウム256.8mg(2mmol)、テトラデカンリン酸1113mg(4mmol)、トリオクチルホスフィン酸化物(TOPPO) 7.7gを反応容器に入れ窒素雰囲気下にした。温度を300℃まで上げて酸化カドミウムをTOPPO中に溶かした。その後、温度を270℃まで下げて硫黄粉末32mg(1mmol)をTOP(4g)に溶解させた混合溶液を反応容器中に注入した。注入後、温度を250℃にして反応させた。前記温度において6時間反応を行った。前記反応の吸光度の経時変化を図2に、蛍光強度の経時変化を図3に示す。こ

れより、反応時間の増加とともに、450 nm 付近に吸光波長をもつ半導体ナノ粒子が徐々に形成される。それと共に、図3に示すように前記波長と同波長における半導体ナノ粒子のバンドギャップ蛍光が増大していることがわかる。

【0024】

その後、反応液を反応容器から全量を注射器で抜き取りメタノール中に急激に注入することで反応を終了させた。この時生じた沈殿を遠心分離により単離した。得られた沈殿に対し、メタノールを加えよく攪拌した後、遠心分離をして上清を取り除く操作を数回繰り返した後、最終的に得られた沈殿をヘキサン中に溶解させた。

【0025】

以上の操作により、TOP/TOPOにより安定化された半導体ナノ粒子を得ることができた。ここで、図4、図5は前記ヘキサン中に溶解したナノ粒子の吸光スペクトルと蛍光スペクトルを示す。図4より、得られた半導体ナノ粒子が450 nm 付近において明確なピークを示すことから、粒径が単分散化されていることが確認できる。また、図5より、半導体ナノ粒子が450 nm 付近においてバンドギャップ蛍光をもっていることが確認できる。

【0026】

[表面修飾材料の変換]

ここでは、前記半導体ナノ粒子に対し、チオール化合物による修飾を行うことで水溶性とした。これまでに、TOP/TOPOからチオール化合物への表面修飾材料の変換は、DMFのような非プロトン性極性溶媒中にて行われてはいるが、有機溶媒－水界面における反応は行われていない。本発明は、有機溶媒－水界面にて表面修飾材料の変換を行う。以下に実施例として、チオール化合物への変換方法を述べる。

【0027】

まず、1M NaOH 40 ml とメルカプトプロピオン酸(MPA) 300 μ l とブタノール4 ml を前出の順に混合した。前記混合溶液中に、ヘキサン中に溶解したTOP/TOPOにより安定化されたナノ粒子を40 ml 加え、60℃の温度雰囲気下にて1時間振とうを行った。前記過程において、光学的に透明な黄

色の領域は、有機層から水層へと移っていく。振とう後、オクタノールを水層の 30～40%程度になるように加え、よく攪拌させた後、再び水層のみを抽出した。得られた水層をエバポレーションにより 10 ml 程度まで濃縮し、メタノールを水層の 4～5 倍になるように加え、析出した沈殿を遠心分離し回収した。回収した沈殿を少量の水に溶かし、さらにメタノールを数倍量加え、遠心分離することにより沈殿を回収するという操作を数回繰り返し、最終的に沈殿を 10 ml の純水中に溶解させることにより、水溶性のナノ粒子を得た。

以上の操作より、チオール化合物により修飾された半導体ナノ粒子を得ることができた。

【0028】

[サイズ選択光エッチング法]

ところで、チオール化合物により修飾した半導体ナノ粒子を HMP により安定化された半導体ナノ粒子とするためには、表面に結合したチオール化合物を除去する必要がある。ここでは、サイズ選択光エッチング法により、半導体ナノ粒子表面を溶解させた。

【0029】

ここで、サイズ選択光エッチング法は、半導体ナノ粒子が量子サイズ効果により粒径減少に伴ってエネルギーギャップが増大すること、および金属カルコゲナイド半導体が溶存酸素下で光照射により酸化溶解することを利用しており、広い粒径分布を有する半導体ナノ粒子に、その吸収端の波長よりも短い波長の単色光を照射することで、粒径の大きな半導体ナノ粒子のみを選択的に光励起し溶解させ、より小さな半導体ナノ粒子へと粒径をそろえていく方法である。この過程において、溶液中の半導体ナノ粒子は単分散化し、照射した単色光および半導体ナノ粒子の粒径に応じたバンドギャップ蛍光を持つようになる。本発明中においては、前記反応に伴う反応が表面における反応であることを利用し、前記反応における半導体ナノ粒子表面の表面溶解時において、表面に結合したチオール化合物を、溶解した表面と共に解離させ、溶解後の半導体ナノ粒子表面を HMP により安定化された状態とすることとした。以上の方法により、HMP により安定化された半導体ナノ粒子を得ることができる。以下に実施例を述べる。

【 0 0 3 0 】

M P A により表面修飾された半導体ナノ粒子を吸光度が 0.2 となるような 1000 ml の水溶液とした。前記水溶液に対し、ヘキサメタリン酸ナトリウム (HMP) を 61.8 mg (0.1 mmol) を加えた。その後、溶液中を窒素ガスでバブリングを行い、さらに 10 分間酸素によるバブリングを行った。その後、メチルビオロゲン を溶液中に $50 \mu\text{mol/l}$ になるように加え、攪拌を行いながら単色光を照射した。本発明における単色光照射は、半導体ナノ粒子表面を光溶解させるためのものであり、単色光の波長は、約 440 nm とした。表面溶解後の半導体ナノ粒子表面は、溶解と同時に HMP により保護することとなり、凝集を防止することができる。このようにして、HMP により安定化された半導体ナノ粒子を得ることができた。ここで、前記単色光照射時における溶液の吸光スペクトルの経時変化を図 6 に、蛍光スペクトルの経時変化を図 7 に示す。図 6 より、サイズ選択光エッチング法による反応を行うことにより、粒径分布が短波長側にシフトしたことが確認できる。また、図 7 より、半導体ナノ粒子のバンドギャップ蛍光が、吸光波長のシフトと共に短波長側にシフトしていることが確認できる。以上の結果から、チオール修飾された半導体ナノ粒子表面が溶解していることが確認できた。

【 0 0 3 1 】

前記方法は、半導体ナノ粒子の精製にも利用することができる。たとえば、前記チオール化合物により修飾されたナノ粒子を限外ろ過装置により洗浄し、半導体ナノ粒子以外の不純物を除去する。その後、サイズ選択光エッチング法を用いて、HMP 溶液中において半導体ナノ粒子の表面のみを溶解させることで高純度の半導体ナノ粒子溶液を得ることができる。このようにして、前記技術は、半導体ナノ粒子の精製を行う際にも利用することができる。

【 0 0 3 2 】

【発明の効果】

水溶液中において半導体ナノ粒子を調製および安定化する技術は、工業的な面から非常に有用である。しかし、現在一般的に知られている方法は、配位溶媒中における半導体ナノ粒子の調製方法であり、最終的に得られるナノ粒子は、水に

不可溶なものであった。本発明により、水溶液中以外の環境下にて調整されたナノ粒子を、水溶液中にて調製した半導体ナノ粒子と同等の状態に変換し、水溶液中におけるナノ粒子の安定化および修飾を行うことが可能となった。また、半導体ナノ粒子を水溶液環境下に置くことにより、従来サイズ選択光エッチングを行うことが出来なかったCdSeナノ粒子等もサイズ選択光エッチングを行えるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の模式図である。

【図 2】

配位溶媒中での半導体ナノ粒子調製における溶液の吸光スペクトルの経時変化を示すグラフである。

【図 3】

配位溶媒中での半導体ナノ粒子調製における溶液の蛍光スペクトルの経時変化を示すグラフである。

【図 4】

ヘキサン中に溶解させた半導体ナノ粒子の吸光スペクトルである。

【図 5】

ヘキサン中に溶解させた半導体ナノ粒子の蛍光スペクトルである。

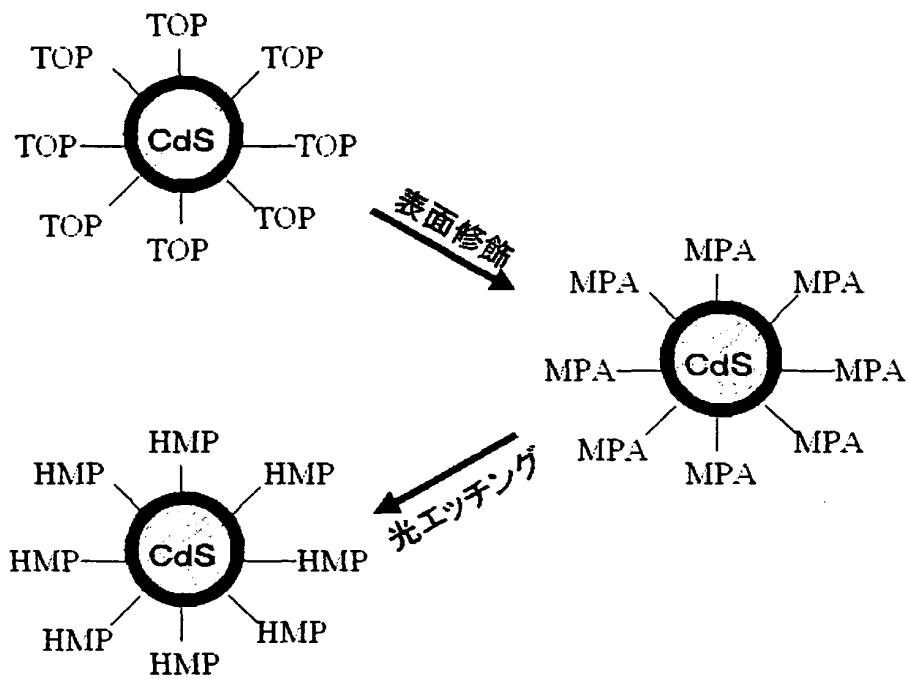
【図 6】

サイズ選択光エッチング法による反応における溶液の吸光スペクトルの経時変化を示すグラフである。

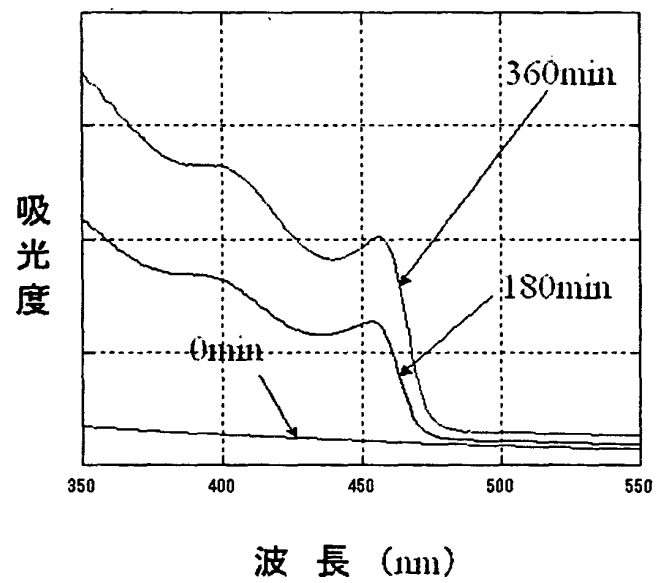
【図 7】

サイズ選択光エッチング法による反応における溶液の蛍光スペクトルの経時変化を示すグラフである。

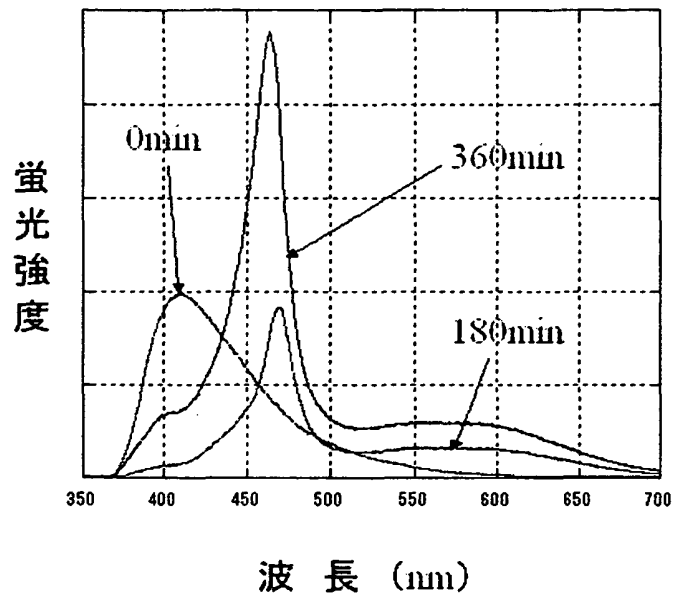
【図1】
図面



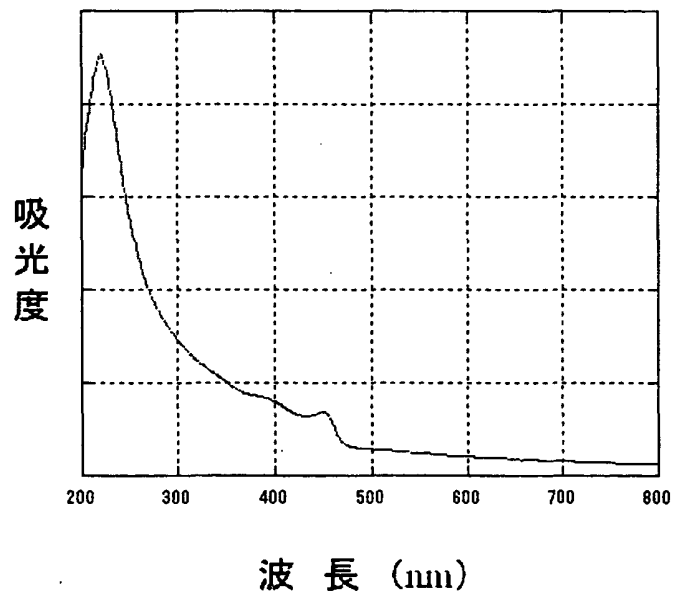
【図2】



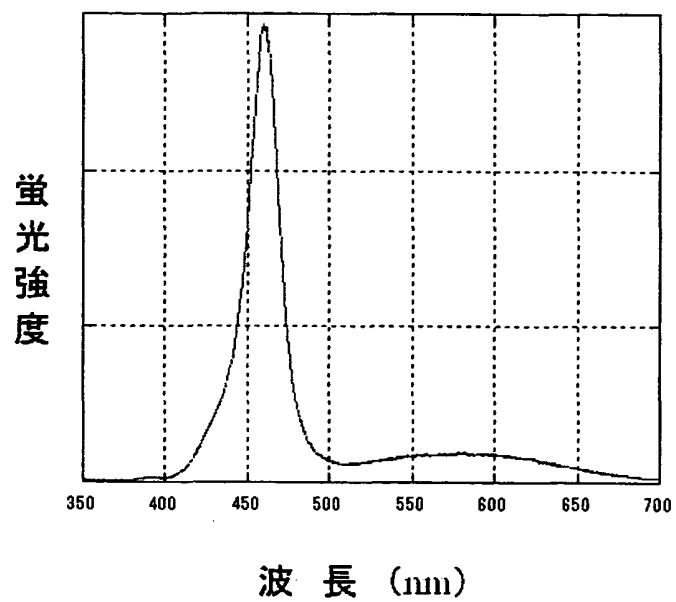
【図3】



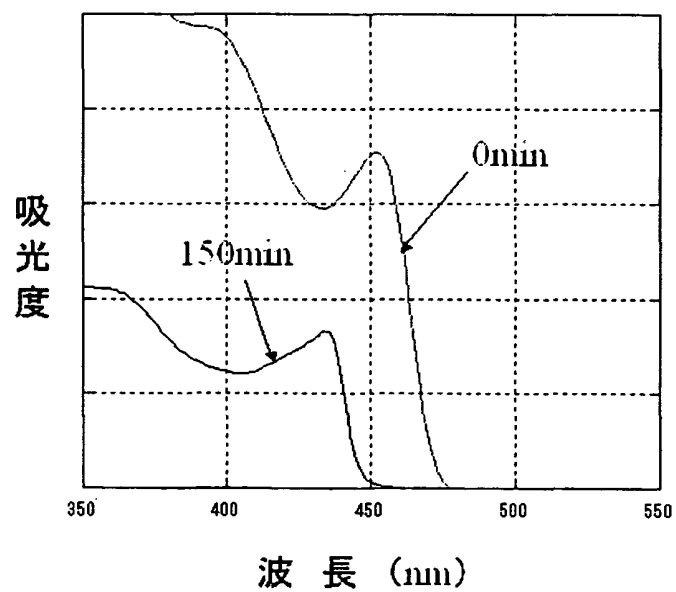
【図4】



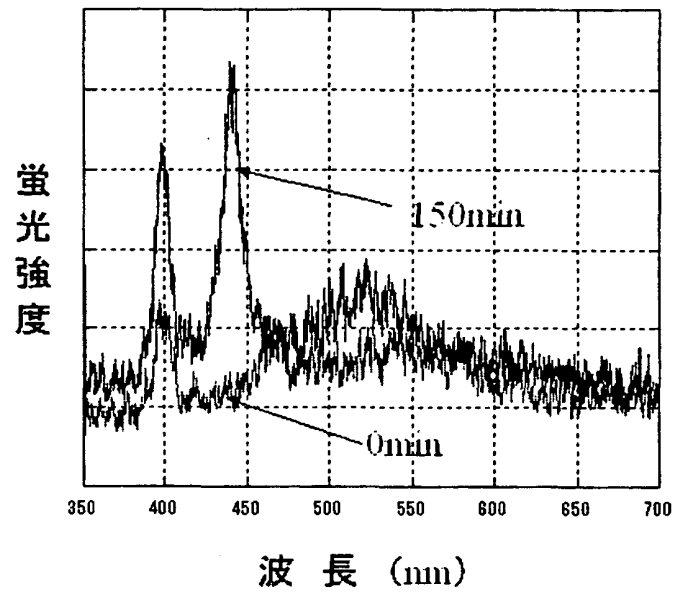
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体ナノ粒子表面の安定化材料の置換を行う。

【解決手段】 半導体ナノ粒子表面に一旦表面修飾を行い、安定化材共存環境化において光エッチングによる表面溶解を行うことで、水溶液環境下で安定化されたナノ粒子を得る。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000233055]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県横浜市中区尾上町6丁目81番地
氏 名 日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社
2. 変更年月日 2002年10月11日
[変更理由] 住所変更
住 所 神奈川県横浜市鶴見区末広町一丁目1番43
氏 名 日立ソフトウェアエンジニアリング株式会社